



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-015231

出 願 人

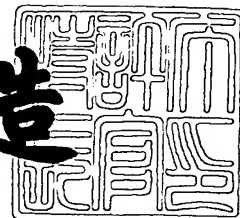
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3099341

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06431

【提出日】 平成13年 1月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 4/40

【発明の名称】 ブロック共重合体の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内

【氏名】 ▲齊▼藤 貴宏

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内

【氏名】 西澤 理

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市羽戸山三丁目1番地の251

【氏名】 福田 猛

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004854

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブロック共重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期表 7 族～ 1 1 族から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属 (M) が中心金属であり且つ配位子に少なくともハロゲン原子を含む金属錯体から成るレドックス触媒を使用し、開始剤として有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を使用した原子移動型ラジカル重合法によるブロック共重合体の製造方法であって、レドックス触媒系の低原子価金属 (M)<sup>n</sup>と高原子価金属 (M)<sup>n+1</sup>とを 9 0 / 1 0 ～ 0 . 1 / 9 9 . 9 のモル比で含む条件下、先ず、モノマーとしてアクリレート系モノマー、金属錯体および開始剤を構成するハロゲン原子として臭素原子またはヨウ素原子を使用した重合によって第 1 ブロック鎖を形成し、次いで、モノマーとしてメタクリレート系モノマー、金属錯体を構成するハロゲン原子として塩素原子またはフッ素原子を使用した重合によって第 2 ブロック鎖を形成することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項 2】 低原子価金属 (M)<sup>n</sup>が、Cu<sup>1+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>の群から選ばれる 1 種である請求項 1 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロック共重合体の製造方法に関し、詳しくは、原子移動型ラジカル重合法によるブロック共重合体の製造方法に関する。

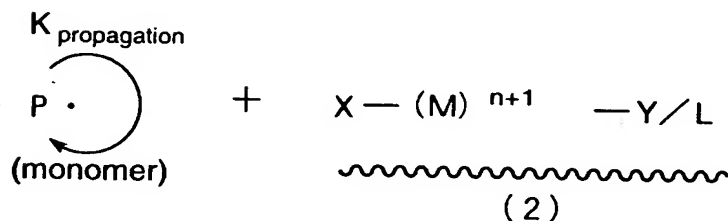
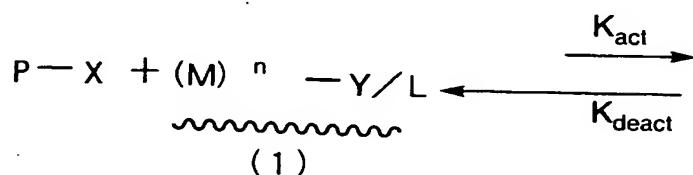
【0 0 0 2】

【従来の技術】

原子移動型ラジカル重合法は、リビングラジカル重合法の 1 つの方法であり、次の様な図式で表される。

【0 0 0 3】

## 【化1】



## 【0004】

上記において、Pはポリマー又は開始剤、(M)は遷移金属、Xはハロゲン、YおよびLは(M)に配位可能な配位子、nおよびn+1は遷移金属の原子価であり、低原子価錯体(1)と高原子価錯体(2)とはレドックス共役系を構成する。

## 【0005】

最初に、低原子価錯体(1)が有機ハロゲン化合物P-Xからハロゲン原子Xをラジカル的に引き抜いて、高原子価錯体(2)及び炭素中心ラジカルP・を形成する(この反応の速度はK<sub>act</sub>で表される)。このラジカルP・は、図示の様にモノマーと反応して同種の間体ラジカル種P・を形成する(この反応の速度はK<sub>propagation</sub>で表される)。高原子価錯体(2)とラジカルP・との間の反応は、生成物P-Xを生ずると同時に、低原子価錯体(1)を再生する(この反応の速度はK<sub>deact</sub>で表される)。そして、低原子価錯体(1)はP-Xと更に反応して新たな反応を進行させる。本反応においては、成長ラジカル種P・の濃度を低く抑制することが重合を制御することにおいて最も重要である。

## 【0006】

上記の原子移動型ラジカル重合法の具体例としては、次の様な報告がある。

## 【0007】

(1)  $\text{CuCl}$  / ビピリジル錯体の存在下、 $\alpha$ -クロロエチルベンゼンを開始剤としたスチレンの重合 (J. Wang and K. Matyjaszewski, J. Am. Chem. Soc., 117, 5614 (1995))

【0008】

(2)  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、有機アルミ化合物の存在下での  $\text{CCl}_4$  を開始剤とするメタクリル酸メチルの重合 (M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Macromolecules, 28, 1821 (1995))

【0009】

その後、配位子、金属種、開始剤などの設計が行われ、原子移動型ラジカル重合法は、アクリレートモノマーを含めて多種のモノマー種への展開が計られてきた。

【0010】

ところで、ブロック共重合体の製造に原子移動型ラジカル重合法を適用せんとした場合、使用するモノマー種によってはブロック化が困難な場合がある。これは開始剤末端におけるハロゲン原子の引き抜かれ易さと、次に付加したモノマーの末端に結合したハロゲンの引き抜かれ易さ、すなわち 1 式における  $k_{act}$  の差によるものと説明される。特に、第 1 ブロック鎖がアクリレート系モノマーで形成された場合、アクリレート末端からのハロゲンの引き抜きが遅いために、次のメタクリレート系モノマーによる第 2 ブロック鎖の生成 (ブロック化) が困難である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、原子移動型ラジカル重合法によるブロック共重合体の製造方法であって、アクリレート系モノマーによる第 1 ブロック鎖にメタクリレート系モノマーによる第 2 ブロック鎖を生成させて成り且つ分子量が狭分布である共重合体の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の要旨は、周期表 7 族～11 族から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属 (M) が中心金属であり且つ配位子に少なくともハロゲン原子を含む金属錯体から成るレドックス触媒を使用し、開始剤として有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を使用した原子移動型ラジカル重合法によるブロック共重合体の製造方法であって、レドックス触媒系の低原子価金属 (M)<sup>n</sup>と高原子価金属 (M)<sup>n+1</sup>とを 90/10～0.1/99.9 のモル比で含む条件下、先ず、モノマーとしてアクリレート系モノマー、金属錯体および開始剤を構成するハロゲン原子として臭素原子またはヨウ素原子を使用した重合によって第 1 ブロック鎖を形成し、次いで、モノマーとしてメタクリレート系モノマー、金属錯体を構成するハロゲン原子として塩素原子またはフッ素原子を使用した重合によって第 2 ブロック鎖を形成することを特徴とするブロック共重合体の製造方法に存する。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

先ず、重合溶媒について説明する。本発明の製造方法において、ラジカル重合は無溶媒または各種の溶媒中で行うことが出来る。必要に応じて使用する重合溶媒としては、例えば、水、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカルボニル化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等ハロゲン化炭化水素類が挙げられる。重合溶媒の使用量は、特に限定されないが、モノマー仕込み量 100 重量部に対し、通常 1～2000 重量部、好ましくは 10～1000 重量部である。

## 【0014】

次に、レドックス触媒について説明する。本発明においては、周期表7族～11族から選ばれる少なくとも1種の遷移金属(M)が中心金属であり且つ配位子に少なくともハロゲン原子を含む金属錯体から成るレドックス触媒を使用する。レドックス触媒(レドックス共役錯体)においては、前述の図式に示す様に低原子価錯体(1)と高原子価錯体(2)とが可逆的に変化する。

## 【0015】

具体的に使用される低原子価金属(M)<sup>n</sup>としては、Cu<sup>1+</sup>、Ni<sup>0</sup>、Ni<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pd<sup>0</sup>、Pd<sup>+</sup>、Pt<sup>0</sup>、Pt<sup>+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Rh<sup>+</sup>、Rh<sup>2+</sup>、Rh<sup>3+</sup>、Co<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ir<sup>0</sup>、Ir<sup>+</sup>、Ir<sup>2+</sup>、Ir<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Ru<sup>3+</sup>、Ru<sup>4+</sup>、Ru<sup>5+</sup>、Os<sup>2+</sup>、Os<sup>3+</sup>、Re<sup>2+</sup>、Re<sup>3+</sup>、Re<sup>4+</sup>、Re<sup>6+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>の群から選ばれる金属であり、中でも、Cu<sup>1+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>が好ましい。

## 【0016】

本発明においては、アクリレート系モノマー(A)による第1ブロック鎖を形成する際に使用する金属錯体の構成ハロゲン原子は臭素原子またはヨウ素原子でなければならない。メタリレート系モノマー(B)による第2ブロック鎖を形成する際に使用する金属錯体の構成ハロゲン原子は塩素原子またはフッ素原子でなければならない。

## 【0017】

すなわち、第1ブロック鎖を形成する際に使用する金属錯体の構成ハロゲン原子が臭素原子またはヨウ素原子でない場合は、前述の図式に示すK<sub>act</sub>が小さすぎ、第1ブロック鎖(・・A・・)の生成が困難である。また、第2ブロック鎖を形成する際に使用する金属錯体の構成ハロゲン原子が塩素原子またはフッ素原子でない場合は、(・・A・・)(B・)におけるK<sub>act</sub>が大きすぎ、第1ブロック鎖(・・A・・)の開始剤としての利用効率が低くなる。すなわち、既に反応を開始した(・・A・・)(・・B・)の成長反応が優先される結果、ブロック化されない(・・A・・)が残存し、分子量分布が二山となり、分子量が狭分布のブロック共重合体を得られない。

## 【0018】



第1ブロック鎖を形成する際に使用する好ましい1価の銅化合物の例は、臭化銅とヨウ化銅であり、第2ブロック鎖を形成する際に使用する好ましい1価の銅化合物の例は、塩化銅とフッ化銅である。

## 【0019】

低原子価金属 (M)<sup>n</sup>の使用量は、特に限定されないが、反応系中の濃度として、通常  $10^{-4} \sim 10^{-1}$  モル/l、好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  モル/l である。そして、後述する開始剤に対し、通常 0.01 ~ 100 (モル比)、好ましくは 0.1 ~ 50 (モル比) である。

## 【0020】

上記の金属錯体には有機配位子が使用される。有機配位子は、重合溶媒への可溶化およびレドックス共役錯体の可逆的な変化を可能にするため使用される。金属への配位原子としては、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子などが挙げられるが、好ましくは窒素原子またはリン原子である。有機配位子の具体例としては、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリス (ジメチルアミノエチル) アミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が挙げられる。

## 【0021】

前記の遷移金属 (M) と有機配位子とは、別々に添加して重合系中で金属錯体を生成させてもよいし、予め金属錯体を合成して重合系中へ添加してもよい。特に、銅の場合は前者の方法が好ましく、ルテニウム、鉄、ニッケルの場合は後者の方法が好ましい。

## 【0022】

予め合成されるルテニウム、鉄、ニッケル錯体の具体例は次の通りである。すなわち、第1ブロック鎖を形成する場合は、トリストリフェニルホスフィノ二塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )、ビストリフェニルホスフィノ二塩化鉄 ( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、ビストリフェニルホスフィノ二塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、ビストリブチルホスフィノ二塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2(\text{PBu}_3)_2$ ) 等である。そして、第2ブロック鎖を形成する場合は、上記

の錯体の塩素原子が臭素原子に置換された錯体などである。

【 0 0 2 3 】

レドックス触媒は、上記の錯体（低原子価錯体）に高原子価錯体を添加することにより形成される。本発明において、レドックス触媒系の低原子価金属（M）<sup>n</sup>と高原子価金属（M）<sup>n+1</sup>とは 9 0 / 1 0 ~ 0 . 1 / 9 9 . 9 のモル比でなければならない。斯かる条件により、レドックス平衡を保ち、重合速度を大きく低下させずに、重合の制御が可能となる。そして、本発明において、重合がリビング的に進行するため、分子量分布の狭い重合体を得られる。低原子価金属（M）<sup>n</sup>の量が上記範囲より増えると重合の制御が困難となり、上記範囲より少なくなると十分な速度で重合が進行しない。低原子価金属（M）<sup>n</sup>と高原子価金属（M）<sup>n+1</sup>との好ましいモル比は 6 0 / 4 0 ~ 1 / 9 9 である。また、第 1 ブロック鎖を形成する場合および第 2 ブロック鎖を形成する場合のそれぞれにおいて、低原子価錯体と高原子価錯体とは、同一のハロゲン種であることが好ましい。

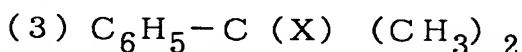
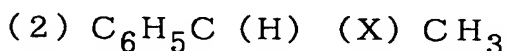
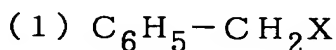
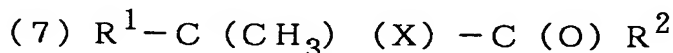
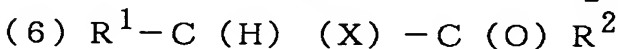
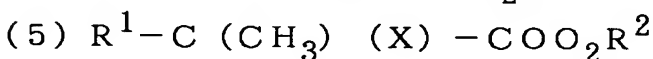
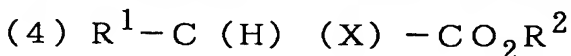
【 0 0 2 4 】

次に、開始剤について説明する。本発明においては、アクリレート系モノマーによる第 1 ブロック鎖を形成するに際し、開始剤として、以下の表 1 及び表 2 に一般式で表された様な、ハロゲン原子が臭素原子またはヨウ素原子である有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を使用する。斯かる開始剤の使用により、第 2 ブロックを形成する際の開始剤効率が高められる。

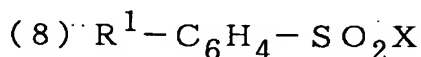
【0025】

【表1】

&lt;開始点が1つの開始剤&gt;

(但し、 $C_6H_5$ はフェニル基、Xは臭素原子またはヨウ素原子である)

(但し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているいてもよい。Xは臭素原子またはヨウ素原子である)

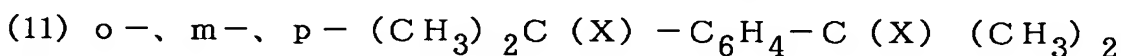
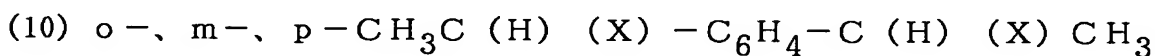
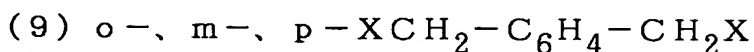
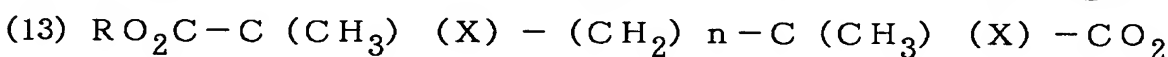
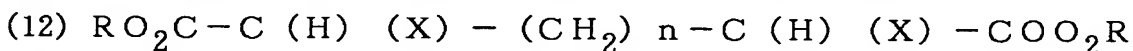


(但し、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^1$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているいてもよい。Xは臭素原子またはヨウ素原子である)等が挙げられる。

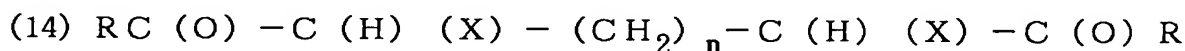
【0026】

【表2】

&lt;開始点が2つ以上の開始剤&gt;

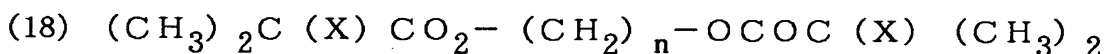
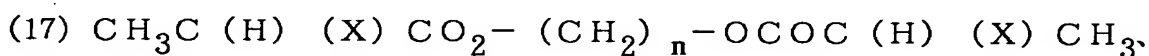
(但し、 $\text{C}_6\text{H}_4$ はフェニレン基、Xは臭素原子またはヨウ素原子である)

R

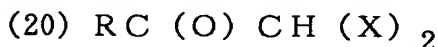
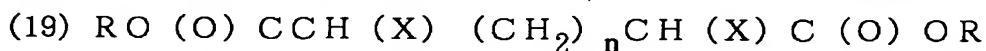


(O) R

(但し、Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、それぞれの炭素原子上にアルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキルチオ基などの官能基を有していてもよく、また、同一もしくは異なっているいてもよい。Xは臭素原子またはヨウ素原子、nは0～20の整数である)



(但し、Xは臭素原子またはヨウ素原子、nは1～20の整数である)



(但し、Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Xは臭素原子またはヨウ素原子、nは1～20の整数である)

【0027】

本発明において、好ましい開始剤は、1-フェニルエチルブロマイド、1-フェニルエチルヨード、2-ブロモプロピオニトリル、2-ヨードプロピオニトリル、2-ブロモプロピオン酸、2-ヨードプロピオン酸、2-ブロモイソブチ

ル酸、2-ヨードイソブチル酸およびそのアルキルエステル、p-ハロメチルスチレンであり、更に好ましい開始剤は、1-フェニルエチルブロマイド、メチル-2-ブロモプロピオネート、エチル-2-ブロモプロピオネート、 $\alpha, \alpha'$ -ジブロモキシレン、2, 5-ジブロモアジピン酸エステル、2, 6-ジブロモ-1, 7-ヘプタン二酸エステルである。

## 【0028】

次に、本発明で使用するアクリレート系モノマー及びメタクリレート系モノマーについて説明する。

## 【0029】

第1ブロック鎖を形成するために使用するアクリレート系モノマーの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。これらのモノマーは2種以上使用することが出来、ランダム共重合またはブロック共重合されていてもよい。更に、モノマーは重合の途中で徐々に添加してもよい。

## 【0030】

第2ブロック鎖を形成するために使用するメタクリレート系モノマーの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、ベンジ

ルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、  
 n-オクチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ブトキシエ  
 チルメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、2-  
 ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-  
 クロロ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタ  
 クリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルメタクリレート、ジエチレ  
 ングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、2-  
 (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは2  
 種以上使用することが出来る。

## 【0031】

ブロック化に際しては、第1ブロック鎖（ポリアクリレート）を形成し、これ  
 を単離した後に新たにマクロイニシエータとして第2ブロックの重合反応を開始  
 してもよいし、第1ブロック鎖の形成後、引き続いて第2ブロック鎖用のメタア  
 クリレート系モノマーを加えてもよい。また、加える際も一度に加えてもよいし  
 、徐々に滴下して加えてもよい。

## 【0032】

本発明におけるラジカル重合方法は、通常-50~200℃、好ましくは0~  
 150℃の温度で行われる。重合後、本発明においては、周知の方法に従って、  
 残存モノマー及び／又は溶媒の留去、適当な溶媒中での再沈殿、沈殿したポリマ  
 ーの濾過または遠心分離、ポリマーの洗浄および乾燥を行うことが出来る。遷移  
 金属化合物は、重合溶液から、アルミナ、シリカ又はクレーのカラム若しくはパ  
 ッドに通すことにより除去することが出来る。その他、重合溶液に金属吸着剤を  
 分散させて処理する方法も採用し得る。必要ならば金属成分は重合体中に残って  
 いてもよい。得られた重合体は、周知の手法に従って、サイズ排除クロマトグラ  
 フィ、NMRスペクトル等により分析することが出来る。

## 【0033】

再沈殿に使用する溶媒としては、水；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロ  
 ヘキサン等のC5-C8アルカン；C5~C8シクロアルカン；メタノール、エ  
 タノール、イソプロパノール等のC1~C6アルコール等が挙げられる。これら

の中では、水、ヘキサン、メタノール又はこれらの混合物が好適である。

#### 【0034】

本発明で得られるブロック共重合体の数平均分子量は、通常250～500000、好ましくは500～250000であり、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は、通常1.8以下、好ましくは1.5以下である。本発明においては、リビング重合であることから、重合を自由自在に開始し且つ終了させることが出来る。

#### 【0035】

本発明で得られるブロック共重合体は、直接的には、エラストマー、エンジニアリング樹脂、塗料、接着剤、インク及び画像形成組成物などとして使用される他、セメント調整剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤、粘性係数向上剤、紙添加剤、静電気防止剤、被覆剤、樹脂調整剤などの添加剤として使用される。また、本発明で得られるブロック共重合体は、ポリウレタン等のより大きな高分子製品の間体として、水処理化学物質、複合部品、化粧品、毛髪用品、腸内拡張剤、診断剤、持続放出組成剤などの製薬剤などとして使用することが出来る。

#### 【0036】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の諸例においては、分子量の測定は、ポリスチレン標準試料で校正したゲル浸透クロマトグラフィーを使用して行った。

#### 【0037】

##### 製造例1（マクロイニシエーターの製造）

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機および温度計付きのフラスコに、触媒として臭化第一銅2.2615g（ $1.58 \times 10^{-2}$ モル）、次いで、アニソール540.34g、*t*-ブチルアクリレート393.19g（3.07モル）、配位子としてペンタメチルジエチレントリアミン5.3117g（ $3.07 \times 10^{-2}$ モル）、重合開始剤としてメチル-2-プロモプロピオネート2.5441g（ $1.52 \times 10^{-2}$ モル）の混合溶液を15分間窒素バブリングした

後、上記フラスコ内に仕込み、90℃で120分間重合を行った。重合終了後、活性アルミナが充填されたカラムを通過させることにより触媒である銅錯体を除去した。得られた重合溶液をメタノールに滴下して再沈殿を行い、乾燥して $t$ -ブチルアクリレート重合体（マクロイニシエーターA）を得た。 $t$ -ブチルアクリレート重合体（マクロイニシエーターA）の数平均分子量は1844、分子量分布は1.09であった。

## 【0038】

## 実施例1

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機および温度計付きのフラスコに、触媒として塩化第一銅0.2438g ( $2.46 \times 10^{-3}$ モル)、塩化第二銅0.3522g ( $2.62 \times 10^{-3}$ モル)を仕込み、次いで、アニソール49.53g、メチルメタクリレート47.25g ( $4.728 \times 10^{-1}$ モル)、配位子としてペンタメチルジエチレントリアミン1.8469g ( $1.07 \times 10^{-2}$ モル)、重合開始剤としてマクロイニシエーターA4.95gの混合溶液を15分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、85℃で重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表3に示される様に、重合体の数平均分子量は重合時間の経過に従い増加し、また、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は2.0以下の狭分布であった。

## 【0039】

【表3】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
0	1844	1.09
30	7919	1.52
60	14633	1.52
90	19714	1.54

## 【0040】



## 比較例 1

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機および温度計付きのフラスコに、触媒として臭化第一銅 0.3792 g ( $2.64 \times 10^{-3}$  モル)、臭化第二銅 0.6207 g ( $2.66 \times 10^{-3}$  モル) を仕込み、次いで、アニソール 47.34 g、メチルメタクリレート 48.33 g ( $4.833 \times 10^{-1}$  モル)、配位子としてペンタメチルジエチレントリアミン 0.9237 g ( $5.33 \times 10^{-2}$  モル)、重合開始剤としてマクロイニシエーター A 5.28 g の混合溶液を 15 分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、85℃で重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表 4 に示される様に、重合体の数平均分子量は重合時間の経過に従い増加するものの、分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量) は 2.0 以上の分布であった。

【0041】

【表 4】

重合時間 (分)	数平均分子量	分子量分布
0	5023	1.15
60	15932	2.07
150	26393	2.28
300	40290	3.22

【0042】

## 比較例 2

窒素置換されたコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、触媒として塩化第一銅 0.3259 g ( $3.29 \times 10^{-3}$  モル)、次いで、アニソール 21.74 g、メチルメタクリレート 21.68 g ( $2.168 \times 10^{-1}$  モル)、配位子としてペンタメチルジエチレントリアミン 0.5658 g ( $3.26 \times 10^{-3}$  モル)、重合開始剤としてマクロイニシエーター A 5.28 g 混合溶液を 15 分間窒素バブリングした後、上記フラスコ内に仕込み、85℃で

重合を行った。任意の時間にフラスコ内より反応溶液を抜き出し、分子量を測定した。表 5 に示される様に、重合初期（15 分）に数平均分子量は増加するものの、その後重合時間が経過しても、数平均分子量は微増であった。

【0043】

【表 5】

重合時間（分）	数平均分子量	分子量分布
0	5023	1.15
15	10871	1.55
30	10966	1.72
70	11057	1.78

【0044】

【発明の効果】

以上説明した本発明によれば、原子移動型ラジカル重合法によるブロック共重合体の製造方法であって、アクリレート系モノマーによる第 1 ブロック鎖にメタクリレート系モノマーによる第 2 ブロック鎖を生成させて成り且つ分子量が狭分布である共重合体の製造方法が提供され、本発明の工業的価値は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 原子移動型ラジカル重合法によるブロック共重合体の製造方法であって、アクリレート系モノマーによる第1ブロック鎖にメタクリレート系モノマーによる第2ブロック鎖を生成させて成り且つ分子量が狭分布である共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 レドックス触媒系の低原子価金属  $(M)^n$  と高原子価金属  $(M)^{n+1}$  とを  $90/10 \sim 0.1/99.9$  のモル比で含む条件下、先ず、モノマーとしてアクリレート系モノマー、金属錯体および開始剤を構成するハロゲン原子として臭素原子またはヨウ素原子を使用した重合によって第1ブロック鎖を形成し、次いで、モノマーとしてメタクリレート系モノマー、金属錯体を構成するハロゲン原子として塩素原子またはフッ素原子を使用した重合によって第2ブロック鎖を形成する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
氏 名 三菱化学株式会社